

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-301773

(43) 公開日 平成5年(1993)11月16日

(51) Int. Cl. ⁵

C04B 35/56

識別記号

S

F I

審査請求 未請求 請求項の数2 (全10頁)

(21) 出願番号 特願平4-197424

(22) 出願日 平成4年(1992)7月2日

(31) 優先権主張番号 特願平3-311436

(32) 優先日 平3(1991)10月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 小野 透

東京都千代田区大手町2-6-3 新日本

製鐵株式会社内

(72) 発明者 遠藤 英宏

東京都千代田区大手町2-6-3 新日本

製鐵株式会社内

(72) 発明者 福田 応夫

川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株

式会社先端技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 井上 雅生

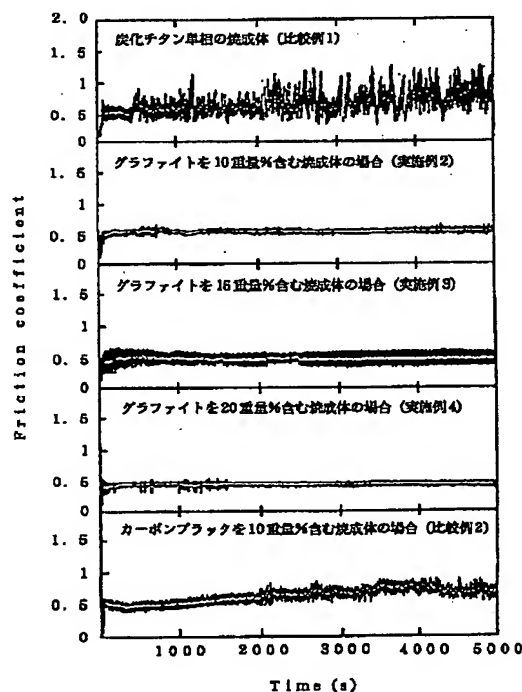
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化チタン-炭素複合セラミックス焼成体及び製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、機械的強度及び摺動特性に優れた炭化チタン-炭素複合セラミックス焼成体を得ることを目的とする。

【構成】 マトリックスを構成する平均粒径2-10 μ mの炭化チタン中に、3-30重量%の平均粒径3-6 μ mのグラファイトを均一に分散したことを特徴とする炭化チタン-炭素複合セラミックス焼成体、及び、平均粒径1-5 μ mの炭化チタン粉末に、平均粒径3-6 μ mのグラファイト粉末を加え、湿式混練、乾燥、粉碎した後、ホットプレスを用いて焼結することを特徴とする炭化チタン-炭素複合セラミックス焼成体の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 マトリックスを構成する平均粒径2—10 μm の炭化チタン中に、3—30重量%の平均粒径3—6 μm のグラファイトを均一に分散したことを特徴とする炭化チタン—炭素複合セラミックス焼成体。

【請求項2】 平均粒径1—5 μm の炭化チタン粉末に、平均粒径3—6 μm で、密度2.22 g/cc 以上のグラファイト粉末を、全体の3—30重量%となるように加え、湿式混練、乾燥、粉碎した後、ホットプレスを用いて焼結することを特徴とする炭化チタン—炭素複

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭化チタン—炭素複合セラミックス焼成体及びその製造方法に関し、特に機械的強度及び摺動特性に優れた炭化チタン—炭素複合セラミックス焼成体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】炭化チタンは、高強度、高硬度、高融点、低比重、高導電率などの優れた特性を有するセラミックスであるが、その脆性がゆえに、構造用材料としては、サーメットやセラミックス中の分散材など、極めて限られた用途にしか用いられていない。

【0003】近年、機械的性質に優れた炭化チタンを基とするセラミックス焼成体を得るために、各種金属や、炭化物、窒化物、あるいは炭素を添加する研究が行なわれている。特に炭素は、その分子構造に基づく自己潤滑性と、炭化物との共存性のため、炭化チタン中に添加する第2相として研究されつつある。

【0004】例えば、特開昭63—230569号公報では、炭化チタン中に、30重量%以下の炭化物、窒化物及び／又は炭素を不純物として含む焼成体及びその製造方法が提案されているが、その機械的特性は炭化チタン粉末の粒径に依存し、焼成体及び焼成プロセスにおける炭素の役割についてなんの開示もなく、加えて、炭素の形態に関する記載も一切見られない。

【0005】また、日本セラミックス協会学術論文誌97[5]P.507—512(1989)では、炭化ホウ素添加炭化チタン—炭素複合系において、炭素源としてカーボンブラックを使用することを紹介しているが、摺動特性に関する開示がない上、発明者らの追試の結果、後に比較例2で示すように、無定形炭素であるカーボンブラックを均一にグラファイト化させることは困難で、強度的に劣ることが確認された。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】これまでに開示された、炭化チタン—炭素複合セラミックス焼成体の技術においては、炭素の持つ自己潤滑性と、第2相分散による強化効果を同時に満たすものではなく、多くの場合は、機械的特性が犠牲となっていた。

【0007】本発明は、炭化チタン—炭素複合セラミックスに於て、機械的特性を維持しつつ自己潤滑性に優れた焼成体を得ることにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に於ける第1の発明は、マトリックスを構成する平均粒径2—10 μm の炭化チタン中に、3—30重量%の平均粒径3—6 μm のグラファイトを均一に分散したことを特徴とする炭化チタン—炭素複合セラミックス焼成体である。炭化チタンの平均粒径を2 μm 以上としたのは、2 μm 未満の平均粒径では破壊靱性値が低下してしまうため、一方10 μm 以下としたのは、10 μm を上回る平均粒径の場合、焼成体の強度低下を生ずるためである。

【0009】また、グラファイトの平均粒径を3 μm 以上としたのは、3 μm 未満の平均粒径では第2相としての強化機構が働かないためであり、一方6 μm 以下としたのは、6 μm を上回る平均粒径の場合、焼成体の強度低下を生ずるためである。

【0010】炭素量を3重量%以上とするのは、3重量%未満に於ては自己潤滑性が不足し、炭素量を30重量%以下とするのは、30重量%を超えた場合、焼成体の強度が著しく低下するためである。

【0011】特に機械的強度を重視する場合3—15重量%、摺動性を重視する場合には15—30重量%の炭素量が望ましい。

【0012】日本セラミックス協会学術論文誌97

[5]P.507—512(1989)では、焼結助剤として、炭化ホウ素を添加しているが、これは炭素の焼結性及び黒鉛化向上のために添加されたものと推察され、本発明のように炭化チタンがマトリックスを形成しグラファイトが分散している範囲においては、炭素が粒成長防止などの助剤としての働きを果しており、炭化ホウ素をあえて添加する必要は認められない。

【0013】第2の発明は上記の複合セラミックス焼成体を得るためのもので、平均粒径1—5 μm の炭化チタン粉末に、平均粒径3—6 μm で、密度2.22 g/cc 以上のグラファイト粉末を、全体の3—30重量%となるように加え、湿式混練、乾燥、粉碎した後、ホットプレスを用いて焼結することを特徴とする炭化チタン—炭素複合セラミックス焼成体の製造方法である。

【0014】使用する炭化チタン原料粉末の平均粒径を1—5 μm とした理由は、平均粒径が1 μm より小さいと表面の酸化物の影響によって、焼成体の強度及び導電性が低下するためであり、また5 μm より大きいと焼成後の粒径が大きくなり強度の低下を招き易いためである。

【0015】グラファイト原料として平均粒径3—6 μm で、密度2.22 g/cc 以上のグラファイト粉末を用いる理由は次の通りである。

【0016】無定形炭素のように黒鉛化度の低い、言い

換えれば、密度の低い炭素粉末を用いると、焼成過程に於て黒鉛化に伴う不均一な粒形変化が生じるためであり、黒鉛化度の高い、即ち密度の高いグラファイト原料を使用することによって、均一な粒径分布を得ることが可能となる。

【0017】ちなみに、密度 2.22 g/cc は、グラファイト結晶中のC軸方向面間隔で 3.42 \AA であり、面間隔がこれ以下のグラファイトを使用すればよい。

【0018】これらの原料を用いて、重量比にして3—30%に相当するグラファイト粉末と、残部に相当する量の炭化チタンの粉末を、容積比にして0.1—0.5%の界面活性剤を含む水溶液中で4—48時間程度混練する。

【0019】混練の際の溶媒としては、原料粉、特にグラファイト粉末の濡れ性を考慮し、また、混練の時間は、原料粉の混合が十分かつグラファイト粒子が粉碎されないように考慮して決定することが望ましい。

【0020】混練したスラリーを、脱水、乾燥、粉碎して炭化チタンとグラファイトの混合粉を得る。

【0021】回収した混合粉を、カーボンダイスを用いて、 1800°C 以上のアルゴン雰囲気中で、60—180分間、 25 MPa 以上の圧力を負荷してホットプレスする。

【0022】ホットプレスの条件としては、炭化チタン、グラファイトともに高融点を有しており、また、不活性ガス雰囲気下では化学的に安定であるため、高温、高圧の方が望ましい。

【0023】以上の方法によって、グラファイトが炭化チタンマトリックス中に均一に分散した微細構造を持つ炭化チタン—炭素複合セラミックスを製造することが出来る。

【0024】

【実施例】次に本発明の実施例を説明する。

【0025】

【実施例1】炭化チタン粉末（平均粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、純度99%以上）に、5重量%のグラファイト粉末（密度 2.258 g/cc 、平均粒径 $4\text{ }\mu\text{m}$ 、純度99.9%以上）を加え、0.2体積%ポリオキシエチレン・ソルビタン・モノラウレート水溶液を溶媒として、遊星型ボールミルで17時間混練した。

【0026】混練後の粉体を吸引脱水、 100°C で24時間加熱乾燥した後、粉碎して混合粉を回収した。

【0027】得られた混合粉を、アルゴン雰囲気中 2000°C で2時間、 40 MPa の圧力を加えてホットプレスし焼成体を得た。得られた焼成体の微細構造を示す写真を図1に示す。

【0028】また焼成体密度、JIS R 1601による三点曲げ強さ、JIS 1607 R (SEPB法)による破壊靱性値、及びJIS Z 2244によるビッカース硬さを、及び直流4探針法による比抵抗値

を第1表に示す。

【0029】図1において、白い部分が炭化チタン、黒い部分がグラファイトである。ステレオロジーの手法を用いた平均切片長さの測定から得られた炭化チタンの平均粒径は、約 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ で、グラファイトが均一に分散していることがわかる。

【0030】また、後に示す炭化チタン単相の微細構造に比べて、炭化チタンの粒径が極めて小さく抑えられていることがわかる。

【0031】三点曲げ強さに関して最も高い値を示すが、これはグラファイトによる炭化チタンの粒成長抑制効果によるものと考えられる。

【0032】

【実施例2】炭化チタン粉末（平均粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、純度99%以上）に、10重量%のグラファイト粉末（密度 2.258 g/cc 、平均粒径 $4\text{ }\mu\text{m}$ 、純度99.9%以上）を加え、実施例1と同様の方法を用いて焼成体を得た。

【0033】得られた焼成体表面のビッカース圧痕から進展したクラックの状態を図2に、実施例1と同様の方法で測定した焼成体密度、機械的特性、及び比抵抗値を第1表にそれぞれ示す。

【0034】図2において、ビッカース圧痕から進展したクラックはグラファイト粒によりその進行方向を複雑に偏向されていることがわかるが、このクラック偏向（クラックデフレクション）が第1表に見られる破壊靱性値向上の主たるメカニズムと考えられる。

【0035】ピン・オン・ディスク法を用いた、本複合セラミックスの乾燥空気中でのCu (OFHC)に対する摺動試験結果を第2表に示す。尚、ディスク材に本複合セラミックスを、またピン材にCu (OFHC)を用いた。

【0036】グラファイトの添加によって、摩擦係数の平均値が低下し、また偏差も減少することがわかる。

【0037】摺動特性の向上は図3に示す摺動試験中の摩擦係数の変化を見ても明らかで、グラファイト添加に伴う固体潤滑効果の発現によって、安定した摺動特性が得られることがわかる。

【0038】また、第2表に示すようにCuピンの摩耗量が減少し、複合体ディスクの摩耗量が増加しているが、これはグラファイト層剥離による固体潤滑効果によって、ピン材のCuの複合体ディスクへの移着が抑制されたためと考えられる。

【0039】

【実施例3】炭化チタン粉末（平均粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、純度99%以上）に、15重量%のグラファイト粉末（密度 2.258 g/cc 、平均粒径 $4\text{ }\mu\text{m}$ 、純度99.9%以上）を加え、実施例1と同様の方法を用いて焼成体を得た。

【0040】得られた焼成体の密度、機械的特性、及び

比抵抗値を第1表に、また実施例2と同様の条件で測定した摺動特性と、摺動試験中の摩擦係数の変異を第2表及び図3にそれぞれ示す。

【0041】強度の低いグラファイトの添加量増加に伴う室温強度の低下が見られるが、破壊靱性値に於て、最も高い値を示している。また炭化チタンに比べて比抵抗値の大きいグラファイト添加による比抵抗値の上昇と、ホットプレス加圧方向に関する異方性が徐々に顕著となる。

【0042】摺動特性に関しては、グラファイト添加量の増大に伴って、摩擦係数及び摩擦量の減少がさらに顕著となる。

【0043】

【実施例4】炭化チタン粉末（平均粒径 $2\mu\text{m}$ 、純度99%以上）に、20重量%のグラファイト粉末（密度 2.258g/cc 、平均粒径 $4\mu\text{m}$ 、純度99.9%以上）を加え、実施例1と同様の方法を用いて焼成体を得た。

【0044】得られた焼成体の密度、機械的特性、及び比抵抗値を第1表に、また実施例2と同様の条件で測定した摺動特性と、摺動試験中の摩擦係数の変異を第2表及び図3にそれぞれ示す。

【0045】グラファイト添加量の増大に伴って機械的強度は若干減少するが、第2表及び図3に見られる通り、摺動特性は大幅に向上する。この摺動特性改善のメカニズムは図4の微細構造観察によって明かとなる。

【0046】図4の中で、グラファイトの層が炭化チタン粒子を覆うように分散しており、その一部は層間剥離してこの複合体が良好な自己潤滑性を持つことをうかがわせる。

【0047】

【実施例5】炭化チタン粉末（平均粒径 $2\mu\text{m}$ 、純度99%以上）に、25重量%のグラファイト粉末（密度 2.258g/cc 、平均粒径 $4\mu\text{m}$ 、純度99.9%以上）を加え、実施例1と同様の方法を用いて焼成体を得た。

【0048】得られた焼成体の密度、機械的特性、及び比抵抗値を第1表に示す。グラファイト含有量増大に伴う強度の減少によって、SEPB法適用のための予亀裂導入が困難となり、破壊靱性値測定は不能であった。

【0049】またビッカース硬度も測定範囲から外れるが、これは自己潤滑性と相俟って、本材料の被加工性の向上を示すものである。

【0050】

【実施例6】炭化チタン粉末（平均粒径 $2\mu\text{m}$ 、純度99%以上）に、30重量%のグラファイト粉末（密度 2.258g/cc 、平均粒径 $4\mu\text{m}$ 、純度99.9%以上）を加え、実施例1と同様の方法を用いて焼成体を得た。

【0051】得られた焼成体の微細構造を図5に、また

焼成体密度、機械的特性、及び比抵抗値を第1表にそれぞれ示す。

【0052】図5に示した通り、30重量%（約50体積%）のグラファイトを添加するとグラファイトがマトリックスを形成し始め、これを超えるグラファイト添加範囲では、炭化チタンとグラファイトのマトリックス—第2相関係が逆転する。

【0053】

【比較例1】炭化チタン粉末（平均粒径 $2\mu\text{m}$ 、純度99%以上）をアルゴン雰囲気中 2000°C で2時間、40MPaの圧力を加えてホットプレスし焼成体を得た。

【0054】得られた焼成体の微細構造を示す写真を図6、ビッカース圧痕から進展したクラックの状態を図7に、実施例1と同様の方法で測定した焼成体密度、機械的特性、及び比抵抗値を第1表に、また実施例2と同様の条件で測定した摺動特性と、摺動試験中の摩擦係数の変異を第2表及び図3にそれぞれ示す。

【0055】図6に示すように、グラファイトを含まない場合粒成長が著しく、平均粒径は約 $30\mu\text{m}$ に達した。また図7に示すように、ビッカース圧痕から発生したクラックはほぼ一直線に進展し、グラファイトを添加した場合の複雑なクラック偏向と大きな差異を示した。

【0056】これらの微細構造的特徴は機械的諸特性に影響を与え、第1表に示す三点曲げ強さや破壊靱性値において、複合材料に比べて低い値を示したものと考えられる。

【0057】第2表に示すように、乾燥空気中でのCuとの摩擦係数は最も高く、摺動痕のミクロ観察によって炭化チタンディスクへのCuの激しい凝着が確認された。

【0058】

【比較例2】炭化チタン粉末（平均粒径 $2\mu\text{m}$ 、純度99%以上）に、5重量%、7重量%、10重量%、及び15重量%のカーボンブラック粉末（密度 1.83g/cc 、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ 、純度99.9%以上）をそれぞれ加え、アセトンを溶媒として、遊星型ボールミルで17時間混練した。24時間自然乾燥した後、粉碎して混合粉を回収した。

【0059】得られた混合粉を、アルゴン雰囲気中 2000°C で2時間、40MPaの圧力を加えてホットプレスし焼成体を得た。

【0060】焼成体の特性を第1表に、炭素源としてカーボンブラックを15重量%添加した焼成体の微細構造を示す写真を図8に、またカーボンブラックを15重量%添加した焼成体の、実施例2と同様の摺動試験結果を第2表及び図3に示す。

【0061】同量のグラファイトを添加した実施例に比べて、機械的諸特性及び摺動特性の点で劣っており、特に炭素含有量が多いほどその傾向は顕著となる。

【0062】

第1表(1) 実施例及び比較例の諸特性一覧

試料	相対密度	機械的特性			比抵抗値	
		室温強度 MPa	破壊靱性値 MPa ^{1/2}	硬度 HV	HP軸平行 μΩcm	HP軸直角 μΩcm
実施例1	98.7	650	4.1	1540	61	65
実施例2	98.3	520	"	1100	70	84
実施例3	97.7	410	4.3	890	86	107
実施例4	95.9	270	3.6	530	110	140
実施例5	94.5	190			133	200
実施例6	94.1	140			170	260

【表1】

【0063】

【表2】

第1表(2) 実施例及び比較例の諸特性一覧

試料	相対密度	機械的特性			比抵抗値	
		室温強度 MPa	破壊靱性値 MPa ^{1/2}	硬度 HV	HP軸平行 μΩcm	HP軸直角 μΩcm
比較例1	TiC単相	98.2	3.4	2310	59	59
比較例2	カーボンブラック5重量%添加	98.3	3.8	1530	67	72
	カーボンブラック10重量%添加	96.5	3.1	980	74	88
	カーボンブラック15重量%添加	91.6	2.2	380	120	155

1) 室温強度はJIS R 1601 (三点曲げ強さ) を用い、クロスヘッドスピード0.05mm/minにて測定。

2) 破壊靱性値は、JIS R 1607 (SEPB法) を用い、クロスヘッドスピード0.05mm/minにて測定。

3) 硬度は、JIS Z 2244 (ビッカース硬さ) により、荷重98N、保持時間15秒の条件にて測定。

4) 比抵抗値は直流4探針法を用いて測定。

第2表. 実施例及び比較例の摺動特性一覧

試料	摩擦係数			摩耗量 (mg)	
	平均	偏差	ディスク	ピン	
実施例2	0.48	0.05	0.18	0.06	
実施例3	0.42	0.11	0.10	0.04	
実施例4	0.37	0.04	0.31	0.05	
比較例1	0.60	0.21	0.02	0.35	
比較例2	0.61	0.12	0.13	0.10	

1) 評価方法: ピン・オン・ディスク法。

ディスク材: 試料

ピン材: Cu (OFHC)

雰囲気: 乾燥空気

荷重: 8.3N

周速: 62.8mm/s

測定時間: 5000s

【0065】

【発明の効果】本発明により、高強度を有し、かつ、自己潤滑性に富んだ炭化チタン-炭素複合セラミックス材料を得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】グラファイトを5重量%含む本発明の焼成体の微細構造を示す写真である。

【図2】グラファイトを10重量%含む本発明の焼成体表面のピッカース圧痕から発した、クラックの進展状態を示す写真である。

【図3】グラファイトを10、15、20重量%含む本発明の焼成体と、炭化チタン単相の焼結体及び炭素源としてカーボンブラックを10重量%添加した焼成体の、

乾燥空気中でのCuとの摺動試験における摩擦係数の変化を示す図。

【図4】グラファイトを20重量%含む本発明の焼成体の微細構造を示す写真である。

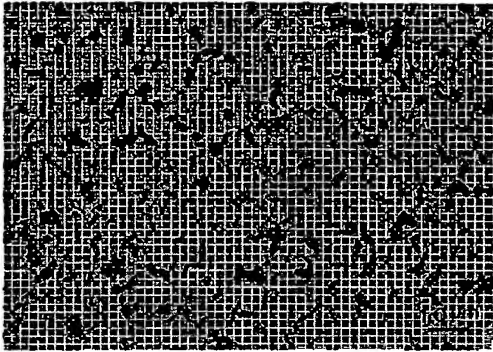
【図5】グラファイトを30重量%含む本発明の焼成体の微細構造を示す写真である。

【図6】炭化チタン単相の焼結体の微細構造を示す写真である。

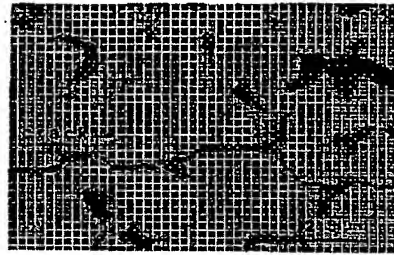
【図7】炭化チタン単相の焼結体表面のピッカース圧痕から発した、クラックの進展状態を示す写真である。

【図8】炭素源としてカーボンブラックを15重量%添加した焼成体の微細構造を示す写真である。

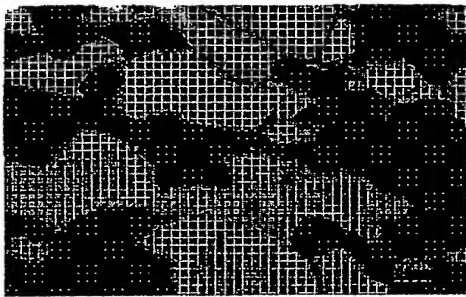
【図1】



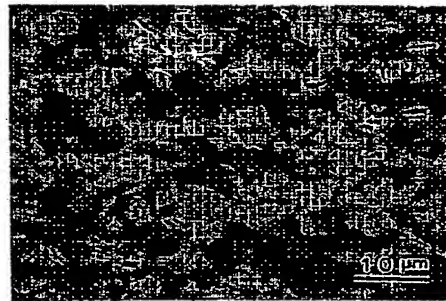
【図2】



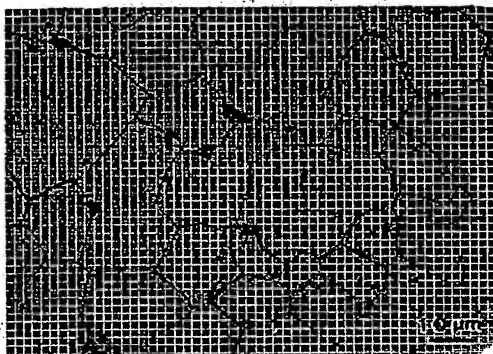
【図4】



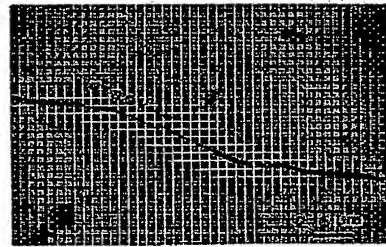
【図5】



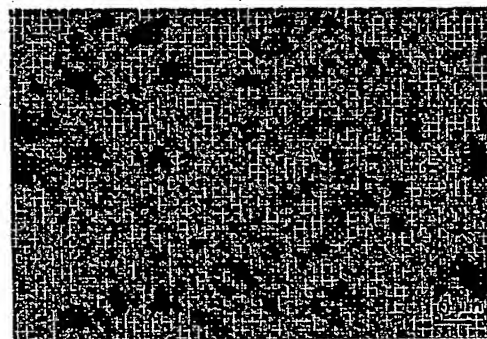
【図6】



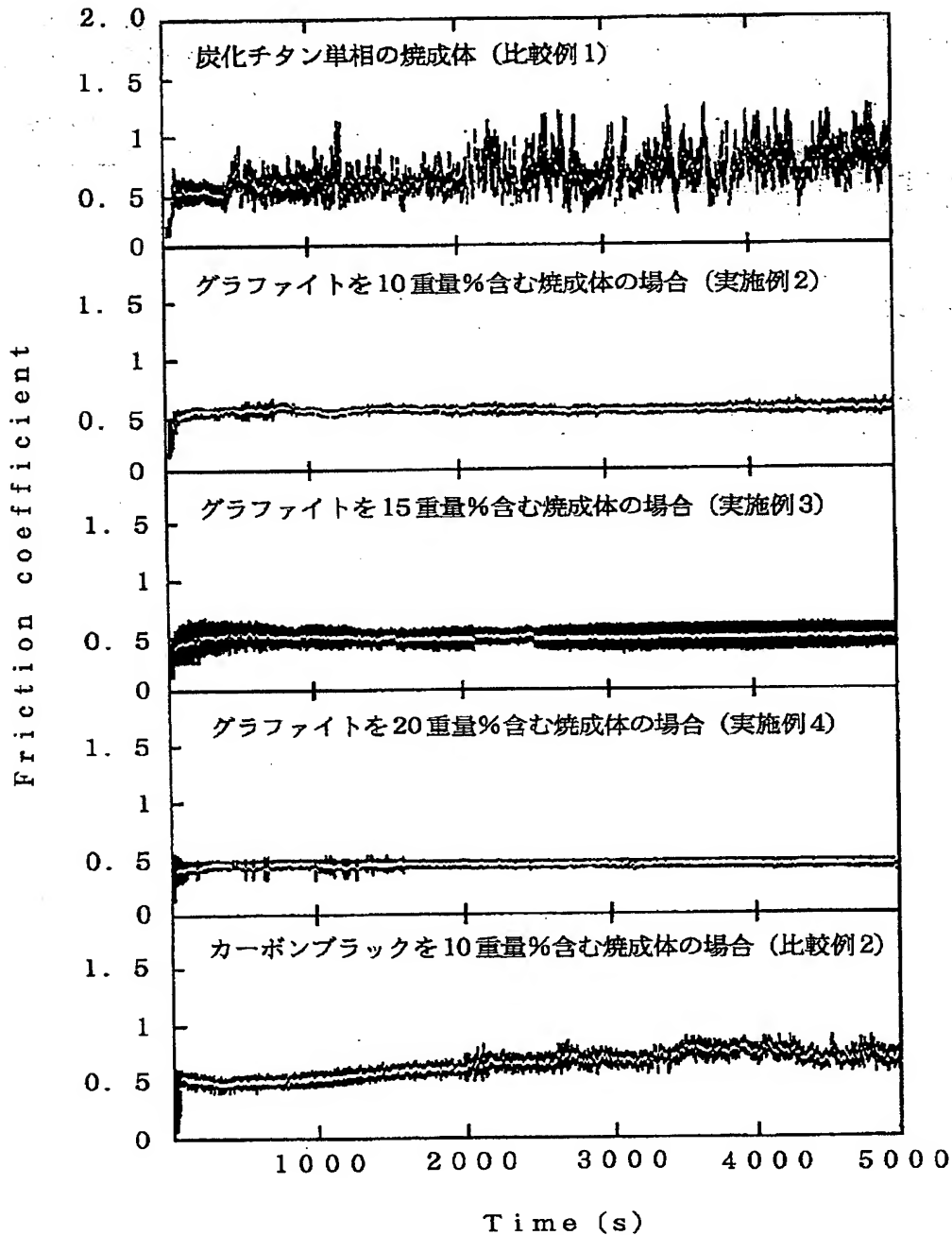
【図7】



【図8】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成5年5月19日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】 グラファイトを5重量%含む本発明の焼成体の微細構造を示すセラミック材料の組織の写真である。

【図2】 グラファイトを10重量%含む本発明の焼成体

表面のビッカース圧痕から発した、クラックの進展状態を示すセラミック材料の組織の写真である。

【図3】グラファイトを10、15、20重量%含む本発明の焼成体と、炭化チタン単相の焼結体及び炭素源としてカーボンブラックを10重量%添加した焼成体の、乾燥空気中でのCuとの摺動試験における摩擦係数の変化を示す図。

【図4】グラファイトを20重量%含む本発明の焼成体の微細構造を示すセラミック材料の組織の写真である。

【図5】グラファイトを30重量%含む本発明の焼成体

の微細構造を示すセラミック材料の組織の写真である。

【図6】炭化チタン単相の焼結体の微細構造を示すセラミック材料の組織の写真である。

【図7】炭化チタン単相の焼結体表面のビッカース圧痕から発した、クラックの進展状態を示すセラミック材料の組織の写真である。

【図8】炭素源としてカーボンブラックを15重量%添加した焼成体の微細構造を示すセラミック材料の組織の写真である。

フロントページの続き

(72)発明者 植木 正憲

川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-301773

(43)Date of publication of application : 16.11.1993

(51)Int.Cl.

C04B 35/56

(21)Application number : 04-197424

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 02.07.1992

(72)Inventor :
ONO TORU
ENDO HIDEHIRO
FUKUDA MASAO
UEKI MASANORI

(30)Priority

Priority number : 03311436 Priority date : 31.10.1991 Priority country : JP

(54) TITANIUM CARBIDE-CARBON COMPLEX CERAMIC SINTERED COMPACT AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a titanium carbide-carbon complex ceramic sintered compact excellent in mechanical strength and sliding characteristics.

CONSTITUTION: The objective titanium carbide-carbon complex ceramic sintered compact is characterized by uniformly dispersing 3-30wt.% graphite having 3-6 μ m average grain diameter in titanium carbide, forming a matrix and having 2-10 μ m average grain diameter. This complex ceramic sintered compact is obtained by adding graphite powder having 3-6 μ m average grain diameter to titanium carbide powder having 1-5 μ m average grain diameter, wet kneading the resultant mixture, drying the kneaded mixture, pulverizing the dried mixture and then sintering the pulverized powder with a hot press.